

Н.Ф. КОСЕНКО, канд. хим. наук, доц.;
М.А. СМЕРНОВА, канд. хим. наук, доц.;
ГОУВПО "ИГХТУ", г. Иваново, Россия

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ЗОЛЬНО-ИЗВЕСТКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Розроблений склад зольно-вапняного в'язучого, обробленого механохімічно в присутності алкіліденфосфонових кислот, та вивчені його фізико-механчні властивості. Дане модифікування дозволяє частково замінити вапно більш дешевим вапняком, а також суттєво підвищити міцність матеріалу (в 1,5 – 2 рази) і його морозостійкість (в 1,5 рази).

The composition of the ashes-calcareous cement with the mechanochemical treatment in the presence of alkylidenephosphonic acids has been suggested. Its physical-mechanical properties have been studied. Such modification allows partially to replace the lime by the more inexpensive limestone and also to increase the material strength by a factor of 1.5 – 2.0 and its frost-resistance by a factor of 1.5.

Введение. Количество зол уноса и золошлаковых смесей, получаемых при сгорании в котлоагрегатах тепловых электростанций различных видов топлива (бурого и каменного угля, торфа, горючих сланцев), непрерывно возрастает, а объем утилизируемых в различных производствах отходов является небольшим. По этой причине проблема использования техногенных продуктов данного вида остается актуальной. Вяжущие на основе зол ТЭС различного состава могут быть использованы для укрепления грунтов, для устройства оснований и морозозащитных слоев дорожной одежды, а также в качестве самостоятельного строительного материала. Вместе с тем золы часто имеют низкое содержание активного оксида кальция, способствующего твердению и набору прочности материала, что приводит к необходимости вводить СаО дополнительно в виде извести, цемента и др. Например, для получения вяжущего марки 200 соотношение между золой уноса и известью должно примерно составлять 70 : 30 [1]. Для повышения активности зол применяют различные виды химических активаторов: гашеную и негашеную известь [2 – 6 и др.], жидкое стекло [7 и др.], смеси гашеной извести и силиката натрия [8]; пыль вращающихся печей [9] и т.п.

Неоднократно предпринимались попытки заменить искусственно получаемые активаторы твердения побочными продуктами других производств.

Так, например, разработана смесь для устройства конструкционно-теплоизоляционного слоя дорожной одежды и оснований под покрытия автомобильных дорог, содержащая продукт совместного мокрого помола нефелинового шлама и буроугольного золошлакового отхода гидроудаления [10]. Однако нефелиновый шлам применим для укрепления крупнообломочных грунтов, песков и гравийно-песчаных смесей, не содержащих глинистых, илистых и тонкодисперсных компонентов; кроме того, транспортировать на большие расстояния его экономически нецелесообразно, т.е. можно использовать только как местный материал.

Ранее нами была изучена возможность использования золошлаковых смесей в дорожном строительстве, в частности для устройства дорожных оснований [11]. Однако требования к смесям для этих целей существенно ниже, чем к вяжущим, находящим применение в качестве самостоятельного материала.

Нами была поставлена задача разработать состав вяжущего на основе золы уноса с пониженным содержанием извести с одновременным улучшением его физико-механических характеристик.

Экспериментальная часть. В работе использован материал совместного гидрозолоудаления, при котором зола-унос и шлак гидравлически удаляют в золоотвалы. В качестве активирующего щелочного компонента была выбрана воздушная кальциевая известь Ивановского завода силикатного кирпича с активностью не менее 60 %. Использовали также добавки – различные алкилиденфосфоновые кислоты: нитрилотриметиленфосфоновую кислоту (НТФ) по ТУ 6-49-19-80, иминодиметиленфосфоновую кислоту (ИДФ) и метилиминодиметиленфосфоновую кислоту (МИДФ) [12,13].

Подготовленные смеси совместно подвергали механохимической обработке в активаторе (шаровой, вибрационной, планетарной мельнице). К приготовленным смесям добавляли воду и перемешивали. Приготовленные массы выдерживали в закрытом сосуде в течение 4 – 5 ч, а затем формовали образцы-цилиндры на прессе под давлением 10 – 15 МПа. Время выдерживания формы со смесью под нагрузкой составляло 3 мин. Образцы, изготовленные из различных смесей, хранили во влажных условиях в течение 90 сут.

Прочность устанавливали путем сжатия на прессе образцов в водонасыщенном состоянии.

Использованные методики соответствуют действующим Ведомственным строительным нормам ВСН 185-75.

Обсуждение результатов. Известно, что золошлаковые смеси (ЗШС) весьма разнородны по своему химическому и гранулометрическому составу и другим свойствам, что затрудняет их использование. Однако проведенные анализы химического состава (табл. 1) и гранулометрии различных проб (табл. 2) показали хорошую воспроизводимость.

Основу ЗШС составляли тонкие фракции (менее 0,10 мм) (табл. 2).

Таблица 1

Химический состав ЗШС, масс. %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	п.п.п.
46,1	12,0	11,0	1,5	17,4	1,3	0,2	10,5

Таблица 2

Гранулометрический состав ЗШС

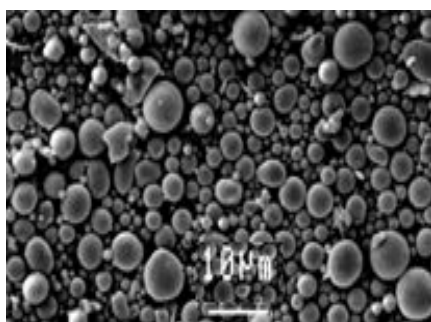
Класс крупности, мм	Более 1,6	1,0-1,6	0,63- 1,0	0,315- 0,63	0,16- 0,315	0,071- 0,16	0,036- 0,071	До 0,036
Содержание фракции, масс. %	0,55	0,36	0,90	3,63	14,46	12,33	22,17	45,60

Известно, что при механохимической обработке известняк частично декарбонизируется [14,15], образуя известь. Положительное воздействие механоактивация оказывает и на золу [16 – 21]. Однако длительность такого воздействия и энергонапряженность активаторов должны быть достаточно высокими. Применение специально подобранных добавок способствует повышению эффективности механического активирования.

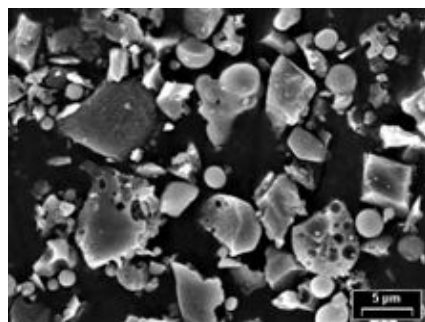
Микросферы золы представляют собой спекшиеся стекловидные алюмосиликатные правильные сферические образования с гладкой поверхностью (рисунок, а). После обработки в мельнице такие золосферы разбиваются на части, образуя неровный рельеф (рисунок, б).

Механически активированные частицы вступают во взаимодействие с известью, проявляя пуццоланические свойства. Алкилиденфосфоновые кислоты выполняют функцию ПАВ, препятствуя агрегированию частиц.

Комбинированное механическое и химическое активирование позволило заменить часть извести известняком, не только не ухудшив, но даже и повысив физико-механические характеристики комбинированного вяжущего (табл. 3).



а)



б)

Рисунок – Частицы золы до (а) и после (б) механической активации в планетарной мельнице в течение 5 мин

Таблица 3

Вид активатора, состав и прочность вяжущего

Вид мельницы (активатора)	Состав, мас. %				Предел прочности при сжатию, МПа	Морозо- стойкость, циклы
	зола	известь	известняк	алкилиден- фосфоновая кислота		
Планетарная	92	3	4,97	0,03 (ИДФ)	20,3	26
Вибрационная	87	6	6,94	0,06 (НТФ)	24,3	28
Шаровая	82	9	8,91	0,09 (МИДФ)	18,9	25
—	70	30	—	—	12,4	17

Оптимальное соотношение между компонентами составило:

зола-унос $82,0 \div 92,0$;

известь $3,0 \div 9,0$;

известняк $4,97 \div 8,91$;

алкилиденфосфоновая кислота $0,03 \div 0,09$.

Состав данного вяжущего защищен патентом [22].

Рентгенофазовый анализ показал, что твердение зольноизвесткового вяжущего является результатом взаимодействия извести с кремнеземистыми и глиноземистыми минералами золы и карбонизации образующихся гидросиликатов (CSH-фаза) и гидроалюминатов кальция.

Все исходные материалы и формирующиеся новообразования не содержат экологически опасных компонентов, а также веществ, которые при контакте с воздухом, атмосферными осадками или грунтовыми водами образовывали бы вредные соединения.

Выводы.

Разработан состав зольно-известкового вяжущего, обработанного механохимически в присутствии алкилиденфосфоновых кислот, и изучены его физико-механические свойства.

Данное модифицирование позволяет частично заменить известь более дешевым известняком, а также существенно повысить прочность материала (в 1,5 – 2 раза) и его морозостойкость (в 1,5 раза).

Список литературы: 1. Материалы и изделия для строительства дорог / под ред. Н.В. Горельшьева. – М.: Транспорт, 1986. – 288 с. 2. Shi C. Pozzolan reaction in the presence of chemical activators / C. Shi, R.L. Day // Cem. and Concr. Res. – 2000. – Vol. 30, № 1. – P. 51 – 58. 3. Li D. The influence of temperature and admixtures on activation of low calcium fly ash / [D. Li et al.] // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. – 2000. – Vol. 15, № 3. – P. 13 – 18. 4. Basumajumdar A. Some studies on the reaction between fly ash and lime / [A. Basumajumdar et al.] // Bull. Mater. Sci. – 2005. – Vol. 28, № 2. – P. 131 – 136. 5. Qiao X.C. Comparative studies of three methods for activating rejected fly ash / [X.C. Qiao et al.] // Adv. Cem. Res. – 2006. – Vol. 18, № 4. – P. 165 – 170. 6. Antiohos S. Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime / S. Antiohos, A. Papageorgiou, S. Tsimas // Cem. and Concr. Res. – 2006. – Vol. 36, № 12. – P. 2123 – 2131. 7. Карнаухов Ю.П. Вяжущее на основе отвалной золошлаковой смеси и жидкого стекла из микрокремнезема / Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова, Е.Н. Подвольская // Строит. матер. – 1998. – № 5. – С. 12 – 13. 8. Fan Y. Activation of fly ash and its effects on cement properties / [Y.Fan et al.] // Cem. and Concr. Res. – 1999. – Vol. 29, № 2. – P. 467 – 472. 9. Buchwald A. Alkali-activated binders by use of industrial by-products / A. Buchwald, M. Schulz // Cem. and Concr. Res. – 2005. – Vol. 35, № 5. – P. 968 – 973. 10. А.с. 1516479 СССР. Сырьевая смесь для устройства конструкционно-теплоизоляционного слоя дорожной одежды / [Голубятников И.И. и др.]; опубл. 24.12.88, Бюл. № 39. 11. Косенко Н.Ф. Золошлаковые смеси как компонент вяжущей композиции для дорожного строительства / Н.Ф.Косенко, В.В. Макаров // Экология и промышленность России. – 2008. – № 4. – С. 44 – 45. 12. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Тёмкина, И.Д. Колпакова. – М.: Химия, 1970. – 417 с. 13. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Тёмкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с. 14. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с. 15. Хайнике Г. Трибохимия / Г. Хайнике. – М.: Мир, 1987. – 584 с. 16. Аксенов А.В. Композиционное вяжущее из отходов теплоэлектростанций и литейного производства / А.В.Аксенов // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1999. – № 12. – С. 70. 17. Нудельман А.Б. Технология активирования золы / А.Б. Нудельман // II-е Межд. совещ. по химии и технологии цемента. – М., 2000. – С. 269 – 273. 18. Arjuan P. Chemical activation of low calcium fly ash: identification of the most appropriate chemical activators and their dosage / P. Arjuan, M.R. Silsbee, D. M.Roy // 101st Annual Meeting and Exposition "Setting the Pace for the Next Century", Indianapolis, Indiana, 1999. – P. 332. 19. Проконец В.С. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ / В.С. Проконец // Строит. матер. – 2003. – № 9. – С. 28 – 29. 20. Бедрин Е.А. Механоактивированное золоцементное вяжущее для укрепления грунтов / Е.А. Бедрин // Омск. науч. вестн. – 2003. – № 4. – С. 100 – 103. 21. Kumar S. Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation / [Kumar S. et al.] // Adv. Appl. Ceram.: Struct., Funct. and Bioceram. – 2007. – Vol. 106, № 3. – P. 120 – 127. 22. Пат. 2312084 Российская Федерация. Вяжущее / Н.Ф. Косенко, В.В. Макаров; опубл. 10.12.07, Бюл. № 34.